

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09235672 A**

(43) Date of publication of application: **09.09.97**

(51) Int. Cl.

**C23C 16/36**  
**B23B 27/14**  
**C23C 28/04**

(21) Application number: **08323400**

(22) Date of filing: **19.11.96**

(62) Division of application: **03163993**

(71) Applicant: **HITACHI TOOL ENG LTD**

(72) Inventor: **UEDA HIROSHI**  
**KAJIYAMA HIROYOSHI**

**(54) PRODUCTION OF COATED CEMENTED CARBIDE TOOL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high performance of a coated cemented carbide tool excellent in wear resistance by using specific components as hard phase and specific metals as binding metal, adopting chemical vapor deposition, and calling attention to the grain size between respective layers of a film, particularly the grain size between the inner and the outer layers.

SOLUTION: A super hard alloy, consisting of one or more kinds among the carbides, nitrides, and carbonitrides of

the group IVa, Va, and VIa metals of the periodic table as hard phase and one or more kinds among Fe-group and Cr-group metals as binding metal, is used as a base material, and the surface of this base material is provided with at least TiCN layer. This TiCN layer is formed by means of medium temp. chemical vapor deposition using an organic CN compound and constituted of columnar crystals. Further, a granular layer is formed right over the above layer by means of high temp. chemical vapor deposition using two or more kinds of reactant gases. By this method, the coated cemented carbide tool can be produced.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 ( J P )

## (12) 特 許 公 報 ( B 2 )

(11) 特許番号

第2974284号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月10日

(24) 登録日 平成11年(1999) 9 月 3 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

C23C 16/36

C23C 16/36

B23B 27/14

B23B 27/14

A

C23C 28/04

C23C 28/04

請求項の数1 (全5頁)

(21) 出願番号 特願平8-323400  
(62) 分割の表示 特願平3-163993の分割  
(22) 出願日 平成3年(1991)6月7日  
  
(65) 公開番号 特開平9-235672  
(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日  
審査請求日 平成8年(1996)11月20日

(73) 特許権者 000233066  
日立ツール株式会社  
東京都江東区東陽4丁目1番13号  
(72) 発明者 植田 広志  
千葉県成田市新泉13番地の2  
(72) 発明者 梶山 ▲広▼▲吉▼  
千葉県成田市新泉13番地の2

審査官 宮澤 尚之

(56) 参考文献 特開 平3-64469 ( J P , A )  
特開 平3-26404 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int. Cl. <sup>6</sup>, D B 名)

C23C 16/00 - 16/56

B23B 27/14

B23P 15/28

C23C 28/04

(54) 【発明の名称】 被覆超硬工具の製造法

1

(57) 【特許請求の範囲】

硬質相として周期律表の4 a、5 a、6 a 族の炭化物、窒化物、炭窒化物の1種以上、結合金属としてF e 族、C r 族の1種以上よりなる超硬質合金を基体とし、前記基体に、少なくともT i C N 層を設け、前記T i C N 層が有機C N 化合物を使用した化学蒸着法により成膜され、柱状晶からなり、その直上に粒状から成る層を2種以上の反応ガスを用いた化学蒸着法から成膜したことを特徴とする被覆超硬工具の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐摩耗性に優れた切削用及び耐摩耗用の被覆超硬質合金工具に関するものである。

【0002】

2

【従来の技術】 従来、超硬合金を基体とし、その表面に耐摩耗性に富んだT i C、T i N などの硬質皮膜を被覆した被覆超硬合金工具は、表面の耐摩耗性と基体の強靱性を兼ね備えており、広く実用に供されている。しかし、T i C、T i N 被覆の合金はすくい面上のクレータ一摩耗が著しく、工具寿命が短くなるなどの欠点があった。このため、上記欠点を除く手段として、種々の皮膜を形成する方法が提案されているが、いずれも問題点を有し、かならずしも満足出来るものは実現されていない。例えば、① T i C、T i N のかわりにA l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単層を被覆する方法-特開昭54-158780号等、②

T i C、T i N のかわりにT i B<sub>2</sub> 単層を被覆する方法-特開昭54-74816号等、③ T i C、T i N の表面に更にA l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を被覆し、2層構造の皮膜とする方法(2層)-特開昭55-119165号等、④ T

3

$\text{TiB}_2$ の表面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ を被覆し、2層構造皮膜を形成する方法—特開昭55-8485号等、が示されている。

【0003】①の方法では、超硬質基体と $\text{TiB}_2$ の親和性が弱いこと、及び被削材の鉄と2硼化合物とが反応し、クレーター摩耗を生じやすいことなどの欠点を有している。②の方法は、超硬質基体と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 間の親和性が弱く、基体と皮膜の結合力は十分でないという欠点を有している。③の方法による $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 被覆された品物は上記①及び②に比較し、より好ましい特性をもつため広く実用に供されているが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{TiC}$ 又は $\text{TiN}$ 間の親和性が弱く、その結合力は改善の余地がある。④の方法は、上記②の方法と同様、密着強度が不十分であるが、被削材との反応を $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層によって防止しているため、耐クレーター性は良好である。

【0004】そのため、上記単層皮膜及び2層構造皮膜の特長を維持しながら、その欠点を解消するために、例えば $\text{TiC}$ 、 $\text{TiN}$ の表面に中間層として $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{O})$ 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$ を被覆し、その上に外層として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を被覆し3層構造の皮膜を形成する方法（特開昭55-148764号等）が提案されている。

【0005】

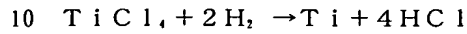
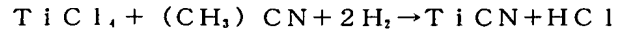
【発明が解決しようとする課題】この方法は上記③の方法の欠点を改善するために、内層の $\text{TiC}$ 層と中間層の被覆方法を変えることにより形成したものであり、その両者の特徴を最大限に生かそうとするものである。さらに、切削加工工具に要求されるより一層の長寿命化（耐摩耗性の向上）を計ったものである。本発明は上記実情に鑑み成されたものであり上記従来技術の欠点を改良し、皮膜各層間—特に内層と中間層の粒度に着目し、特に耐摩耗性に優れる被覆超硬合金を提供することを目的とするもので有る。

【0006】

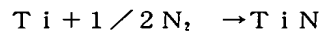
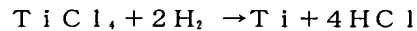
【課題を解決するための手段】本発明は超硬質合金基体の表面に、少なくとも $\text{TiCN}$ 層を設け、前記 $\text{TiCN}$ 層が有機 $\text{CN}$ 化合物を使用した中温化学蒸着法により成膜され、柱状晶からなり、その直上に粒状から成る層を2種以上の反応ガスを用いた高温化学蒸着法から成膜したことを特徴とする製造法であり、より具体的には、内層として、まず中温化学蒸着法を用いて、 $\text{TiN}$ 、 $\text{TiCN}$ 等を被覆し、前記 $\text{TiCN}$ 層を柱状に成膜させ、かつ、直上に高温化学蒸着法から成膜した中間層、すなわち第3層として $\text{Ti}$ の炭化物、窒化物、炭窒化物の1種又は2種以上を設け、外層、すなわち第4層として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層又は $\text{TiN}$ 層の1種又は2種以上を設ける。特に、第3層の粒子は第2層すなわち柱状晶の粒度の影響により粒度を細かくすることができるため、第2層の厚膜化と、それより外側の層の粒状化、耐摩耗性を兼ね備えた構成としたものである。

4

【0007】本発明における基体としての超硬質合金は、周期率表の4a、5a、6a族の炭化物、窒化物、炭窒化物のうち一種以上と、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Cr}$ のうち一種以上とよりなる超硬質合金が適用される。また、本発明における各被覆層を形成することは、既知の成膜法を応用することによって可能であり、例えば内層を構成する $\text{TiCN}$ または $\text{TiN}$ 皮膜については、



あるいは、



のように、 $\text{Ti}$ のハロゲン化合物を気化し、還元及び炭化あるいは窒化反応によって得ることができる。

【0008】次に、内層の厚さを2.0~10 $\mu\text{m}$ 、中間層の厚さを0.1~5 $\mu\text{m}$ 、外層の厚さを0.5~10 $\mu\text{m}$ とすることが望ましい。その理由は以下の通りである。

(1) 内層の $\text{TiN}$ 、 $\text{TiCN}$ のうちのいずれか一種からなる内層の厚さが2.0 $\mu\text{m}$ 未満では柱状晶の生成が十分でなく、また10 $\mu\text{m}$ を超えると $\text{TiCN}$ 等の層は本質的に脆く欠損しやすくなるため、内層の厚さは2.0~10 $\mu\text{m}$ とするのが望ましい。

【0009】(2) 中間層の $\text{Ti}$ の炭化物、窒化物、炭窒化物の1種以上から構成される中間層の厚さが0.1 $\mu\text{m}$ 未満では粒度を調整するのに不十分であり、また5 $\mu\text{m}$ を超えると全体の厚さが厚くなり脆くなるため、欠損しやすくなる。このため中間層の厚さは0.1~5 $\mu\text{m}$ とするのが望ましい。また、この層の構造は $\text{Ti}$ の炭化物、窒化物、炭窒化物を組み合わせた方が特性を効果的に発揮できるため、2層以上とするのが望ましい。

(3) 外層の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層及び/又は $\text{TiN}$ 層は、0.5 $\mu\text{m}$ 未満では中間層の欠点である被削材との反応を防止できず、また、5 $\mu\text{m}$ を超えると $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層は本質的に脆いため、欠損しやすくなるため0.5~5 $\mu\text{m}$ とするのが良い。

40 【0010】

【実施例】次に本発明による被覆超硬質合金を実施例によって具体的に説明する。但し、本発明はこれら実施例の範囲に限定されるものでないことは言うまでもない。超硬質体の基体として $\text{WC}72\%$ 、 $8\%\text{TiC}$ 、( $\text{TaNb}$ ) $\text{C}11\%$ 、 $\text{Co}9\%$ (重量%)なる組成に粉末を配合し、真空中1400℃で一時間焼結し、得られた焼結体からG級のスローアウェイチップを作成した。次いで以下に示す各成膜条件で被覆処理することにより表1に示す皮膜構造の試料1~3を得た。尚、膜厚の測定はチップを研摩しSEM(走査型電子顕微鏡)にて、組織

観察を行い測定した。

【0011】(1) 試料No1の成膜は、スローアウェイチップを耐熱合金製反応容器内で800℃に加熱、20 Torrの減圧化で、TiCl<sub>4</sub> 4% N<sub>2</sub> 4% H<sub>2</sub> 96%の割合で混合したガスを5 l/minの流量で流し、0.3時間反応させ0.5 μmのTiN層を被覆した後、Ti(CH<sub>3</sub>)CN 4% N<sub>2</sub> 4%、H<sub>2</sub>

92%の割合で混合したガスを5 l/minの流量で送り、2時間反応させ4 μmのTiCN層を被覆し内層4.5 μmとした。その後、10 Torrに真空排気し、1020℃に昇温し、TiCl<sub>4</sub> 4% CH<sub>4</sub> 4%

H<sub>2</sub> 92%の割合で混合したガスを20 min流し、2 μmのTiC膜を生成し、中間層とした。次いで、AlCl<sub>3</sub> 5% CO<sub>2</sub> 5%、CO 15% H<sub>2</sub> 75%の割合で混合したガスを供給し、温度は1020℃、2時間保持し、1.5 μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を被覆し、最後に、TiN膜を0.5 μm、前記と同様の方法で成膜し、表面を金色とした。このチップを、曲げ試験において破断した後、SEM(走査型電子顕微鏡)にて、その破面を観察をした結果を図1に示す。内層部分は柱状晶がよく発達しているのに対し、中間層は粒状に成膜されていることが分かり、外層/最外層も中間層の粒度に近似し、粗粒化していないことが分かる。また、図2に最外層の表面観察した結果も併せて示す。(写真の倍率はいずれも5000倍)

【0012】(2) 試料No2の成膜は耐熱合金製反応

試料番号	内層膜厚		中間層 TiC	外層 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	最外層 TiN	寿命 (分)
	TiN	TiCN				
実施例1	0.5	4	2	1.0	0.5	50
実施例2	1.0	4	2	1.5	0.5	45
比較例3	—	5	3	1.0	0.5	25

【0016】試料No(3)のスローアウェイチップは25分間の切削で寿命に達しているのに対し、本発明による(1)、(2)は表1から明らかなように40～50分間切削出来ることがわかる。また本発明によるチップの寿命はいずれも平均逃げ面の摩耗によるものでありクレーター摩耗は寿命まで切削してもブレイクされず良好な摩耗形態を示した。

【0017】更に、前記実施例で用いたものと同じ基体からなるスローアウェイチップにTiC、TiNまたは

容器内で800℃に加熱し、20 Torrの減圧化でTiCl<sub>4</sub> 4% N<sub>2</sub> 4% H<sub>2</sub> 96%の割合で混合したガスを5 l/minの流量で流し、0.5時間反応させ1.0 μmのTiN被覆層を得た。その後、試料No1と同様の方法により被覆した。

【0013】(3) 試料No3の成膜は、従来例のひとつである耐熱合金製反応容器内で1050℃に加熱し、20 Torrの減圧化でTiCl<sub>4</sub> 4% CH<sub>4</sub> 2% N<sub>2</sub> 30%、H<sub>2</sub> 64%の割合で混合したガスを5 l/minの流量で流し、2.5時間反応させ5 μmのTiCN被覆層を得た。その後、試料No1と同様の方法によりに被覆した。

【0014】これら3種のチップを用い以下の切削条件、すなわち

鋳物連続切削

被削材 FC25 (HB230)

切削速度 180 m/min

送り 0.3 mm/rev

切り込み 1.5 mm

水溶性切削油使用

で切削試験を行った。表1に平均逃げ面摩耗量が0.4 mm、クレーター摩耗が0.1 mmのどちらかに達した時間を寿命と判断し、その時間を示す。

【0015】

【表1】

TiCN層の厚さ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の厚さを種々に変化させたものを作成した。成膜の条件は実施例1と同様に行い、時間の調整で膜厚をコントロールした。得られたものの膜の構成、膜厚等を表2に示す。また、これらのものを用い、実施例1と同様な方法で切削試験を行った結果も同表に示す。

【0018】

【表2】

試料番号	内層膜厚		中間層 TiC	外層 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	最外層 TiN	寿命 (分)
	TiN	TiCN				
4	1	6	2	0.1	1.0	35
5	1	6	2	0.5	1.0	38
6	1	6	2	2.0	0.5	35
7	1	5	2	3.0	0.5	45
8	1	5	2	4.0	0.5	55
9	2	4	2	2.0	0.5	40
10	3	3	2	2.0	0.5	45
11	4	3	2	2.0	0.5	50
12	5	3	2	2.0	0.5	60
13	8	-	2	2.0	0.5	55

【0019】表2から明らかなように、本発明による被覆超硬合金はいずれも優れた耐クレーター摩耗性を有し、また寿命も永いことがわかる。

【0020】

【発明の効果】上述のように、本発明被覆超硬質合金は、内層にTiN、TiCNと外層Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の中間に両者と親和性の良い粒状のTiの炭化物等を被覆することによって、層間の粒度を異ならせ、特に耐摩耗性に富む高性能な被覆超硬工具が得られる。

【図面の簡単な説明】

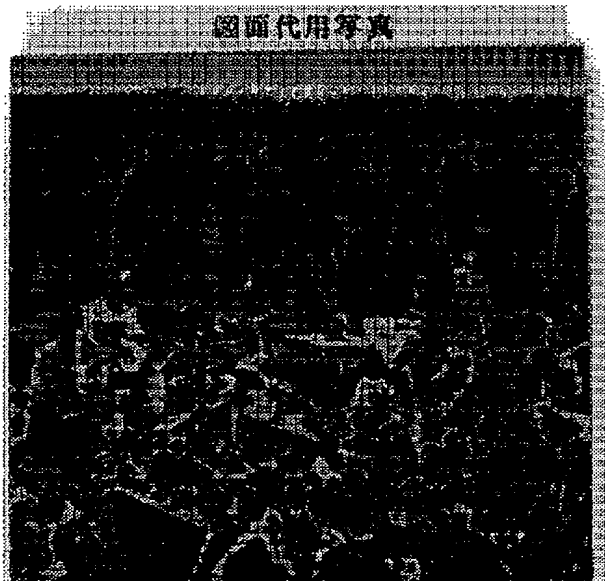
【図1】図1は、本発明被覆超硬工具の金属組織を走査型電子顕微鏡（SEM）でその断面破面を観察した結果を示す。

20 【図2】図2は、図1と同一の試料の金属組織を走査型電子顕微鏡（SEM）で最表面を観察した結果を示す。

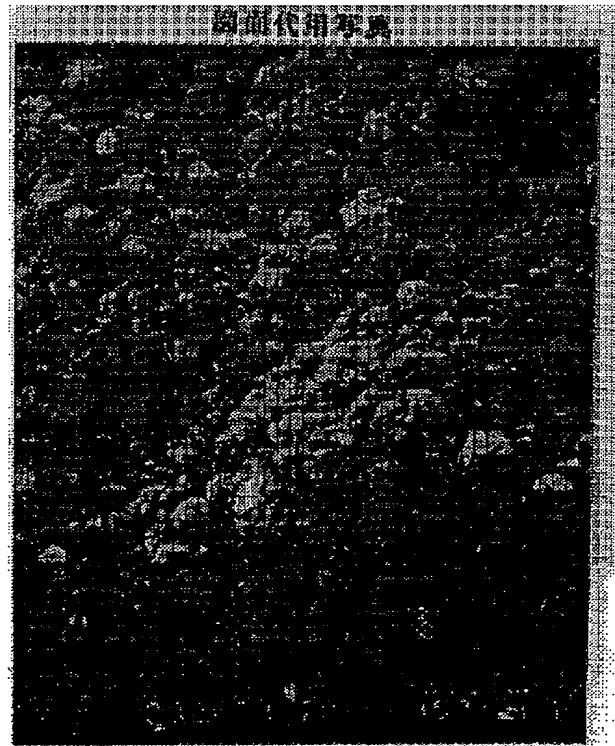
【図3】図3は図1の要部拡大図を示す。

【図4】図4は図1の要部拡大図を示す。

【図1】



【図2】



【図 3】



【図 4】

